

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-110998

⑪ Int. Cl.

D 21 H 3/66
3/28
3/38

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7199-4L
7199-4L
7199-4L

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 中性紙の製紙方法

⑮ 特 願 昭60-249990

⑯ 出 願 昭60(1985)11月7日

⑰ 発 明 者 宮 本 成 彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 門 間 憲 司 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明 細 書

1. 発明の名称

中性紙の製紙方法

2. 特許請求の範囲

(1) セルロースパルプ及び填料を水に分散し、pHを6.5～10の範囲に維持したパルプスラリーからシートを形成し、乾燥する製紙方法に於いて、該パルプスラリー中にコロイドケイ酸及びカチオン性もしくは両性のポリアクリルアמיד誘導体を添加し製紙することを特徴とする中性紙の製紙方法。

(2) コロイドケイ酸及びカチオン性もしくは両性のポリアクリルアמיד誘導体とカチオン性澱粉を併用する特許請求の範囲第1項記載の中性紙の製紙方法。

(3) 該パルプスラリーに添加されるコロイドケイ酸対ポリアクリルアמיד誘導体の重量比が1:0.1～1:25の範囲である特許請求の範囲第1項記載の中性紙の製紙方法。

(4) 該パルプスラリーに添加される該コロイド

ケイ酸カチオン性澱粉重量とポリアクリルアמיד誘導体重量の和の重量比が1:0.1～1:25の範囲である特許請求の範囲第2項記載の中性紙の製紙方法。

(5) 該コロイドケイ酸が約50～約1000 ml/gの表面積を持つケイ酸粒子を有するコロイドケイ酸ゾルとして供給される特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の中性紙の製紙方法。

(6) 該ポリアクリルアמיד誘導体の分子量が約10万～約150万の範囲内である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、または第5項記載の中性紙の製紙方法

(7) 該コロイドケイ酸及び該ポリアクリルアמיד誘導体の総重量固形分がパルプの重量の0.1～15重量%である特許請求の範囲第1項または第2項記載の中性紙の製紙方法。

(8) 該カチオン性澱粉が約0.01～0.07の置換度を有するカチオン性澱粉である特許請求の範囲第2項または第4項記載の中性紙の製紙方法。

(9) 該カチオン性澱粉対該ポリアクリルアミド誘導体の重量比が1:0.05~1:10の範囲である特許請求の範囲第2項、第4項または第8項記載の中性紙の製紙方法。

3. 発明の詳細な説明

(A) 産業上の利用分野

本発明はpHが6.5~10の範囲にある中性紙製紙方法に関し、更に詳しくは填料歩留りを改善した中性紙の製紙方法に関するものである。

(B) 従来の技術

従来、紙は、アニオン性のロジン系サイズ剤と定着剤としての硫酸バンドを添加し、pH4.5付近の酸性域で抄造されて来た。このような酸性抄紙の場合は、アニオン性のポリアクリルアミドのような紙力増強剤はカチオン性のアルミニウムイオンにより容易にパルプ繊維に定着し、紙力を増強することも出来、同様にアニオン性高分子量ポリアクリルアミドを添加して填料や微細繊維の歩留りを向上させることが出来た。また、アニオン性の強いスラリーにはカチオン性の高分子量

ポリアクリルアミド、例えば還元粘度4.5以上の重合度をもつマンニヒ変性ポリアクリルアミドを酸性抄紙系で使用する例が特公昭45-21241号に開示され、また特開昭55-40803号には分子量500万以上のポリアクリルアミドを添加して、歩留りを改良する例が開示されている。更にアニオン性高分子とカチオン性高分子とのコンプレックスによる親水性向上あるいは歩留り向上の技術は例えば、特公昭46-17282号には水に分散したセルロース繊維にカチオン性高分子電解質及びアニオン性高分子電解質を添加し水不溶性の高分子電解質複合体を形成する親水性向上の例が開示され、また特公昭50-22122号には澱粉を水溶性陽イオン性重合性ポリ電解質と反応させて得られた陽イオン性澱粉コンプレックスを親水助剤として使用する例が開示され、また特開昭59-106598号にはパルプスラリーにまず分子量2,000~50,000のアニオン性ポリマーを添加し、次いで分子量6,000,000以上のカチオン性ポリマーを添加す

ることで親水性向上、填料、微細繊維の歩留りの向上をはかる製造方法が開示されている。更にまた特開昭55-12868号には中性抄紙用パルプスラリーに低分子量カチオン化剤を添加したのちカチオン性の内添剤、例えばカチオン性紙力増強剤やカチオン性歩留り向上剤を効率よく使用する例が開示され、また特開昭57-51900号にはシート形成に先立ち原質中にコロイド状ケイ酸及びカチオン性デンプンよりなるバインダーを導入する技術が、開示されている。そして、本願特許に一番近い技術としては公表特許公報昭58-502004号に、シート形成前にコロイドケイ酸及びカチオン性もしくは両性のグアーガムを含むバインダーを配合し、該バインダーに更にカチオン澱粉を含むことで紙の強度や填料の歩留りを改良する技術が開示されている。

(C) 発明が解決しようとする問題点

しかし、これらの技術の内の多くは酸性抄紙系で定着剤として硫酸バンドが添加されpHが6.5以下、通常は4.5付近の抄紙系で効果があるもの

であり、本発明のpH6.5~10の範囲に於ける中性あるいはアルカリ抄紙では殆どその効果が認められない。また一部中性あるいはアルカリ抄紙系で効果のある技術があるが、その効果は低く、製紙機械の操業上、種々のトラブルを回避するに十分な親水性、歩留り向上性を得るには不十分で、工業的に実用するには満足出来るものではなかった。

本発明の目的は、中性抄紙系で十分な填料歩留り及び微細繊維歩留りを得ようとするものである。また本発明の他の目的は、これらの歩留りを改良することで製紙機械の操業時に発生する種々のトラブルを減らし、工業的生産性の高い製紙方法を確立することにある。

(D) 問題点を解決するための手段

本発明者等は中性抄紙系、特に填料を内添した中性抄紙系に於ける填料や微細繊維の歩留りの向上について研究を続けて来た。その結果、pH6.5~10の中性あるいはアルカリ性抄紙系の領域に於ける、填料、特に炭酸カルシウム填料が内添

されているスラリー系の歩留り向上には、カチオン性もしくは両性のポリアクリルアミド誘導体とコロイドケイ酸の組み合わせが極めて有効なことを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明はセルロースパルプ及び填料を水に分散し、pHを6.5～10の範囲に維持したパルプスラリーからシートを形成し、製紙する工程に於いて、そのパルプスラリー中にコロイドケイ酸及びカチオン性もしくは両性のポリアクリルアミド誘導体を添加することで、填料及び／又は微細繊維の歩留りを向上させた、中性紙の製紙方法である。更に、上記コロイドケイ酸及びポリアクリルアミド誘導体の他に更にカチオン性澱粉を組み合わせることによって、コロイドケイ酸とポリアクリルアミド誘導体の本発明による組合せや、コロイドケイ酸とカチオン澱粉の組合せによる特開昭57-51900号に開示されている技術、更に公表特許公報昭58-502004号によるグアーガムを組み合わせた技術からは予想出来ないような、極めて良好な歩留り向上効果を発現させ

た、中性紙の製紙方法である。

本発明の最大の特徴は二成分、すなわち、コロイド状ケイ酸及びカチオン性あるいは、両性のポリアクリルアミド誘導体による複合体（コンプレックス）をセルロース繊維及び／又は填料の存在するパルプスラリー中で形成することにある。コロイドケイ酸対ポリアクリルアミド誘導体の重量比は1:0.1～1:25の範囲であり、第3の成分としてカチオン性澱粉を含む場合には、コロイドケイ酸対ポリアクリルアミド誘導体＋カチオン性澱粉の重量比が1:0.1～1:25の範囲である。また、これらの複合体を形成するパルプスラリーのpHは、6.5～10の範囲、好ましくは7～9の範囲でアルカリ性填料またはアルカリ物質を添加することによって調節することが出来る。

使用することの出来る填料としては少なくとも部分的にアニオン性の表面を有する通常の鉱物填料的の任意のものが挙げられる。例えばカオリン、レー、白土、二酸化チタン、重質炭酸カルシウム、

軽質炭酸カルシウム、焼成クレー、合成シリカ、水酸化アルミニウム及びタルク等は、全て満足して用いられる。またポリスチレン系あるいはポリアクリル酸系プラスチックピグメントや尿素樹脂系プラスチックピグメント等の有機顔料も使用することが出来る。

本発明による中性抄紙系に於いてはこれらの填料的のうち重質あるいは軽質の炭酸カルシウムが好ましく用いられる。

これらの填料は実質的に紙層中に保持され、紙の強度特性は本発明による複合体による製紙方法を使用しない時に見られる低下を起さないが、これらの填料は、セルロース繊維重量に対し0～50重量%、好ましくは5～30重量%の範囲で用いるのが良い。

本発明に於いて「セルロース繊維」および「パルプ」の用語は化学（chemical）パルプ、熱-機械（thermo-mechanical）パルプ、機械（mechanical）パルプ及び碎木（groundwood）パルプ等を意味

する。

本発明に於いてコロイド状ケイ酸あるいはコロイドケイ酸とは、ポリケイ酸又はコロイドケイ酸ゾルの形で得られるが、コロイドケイ酸ゾルが安定して用いるには適している。

ゾルの形態のコロイドケイ酸は望ましくは、約50～約1000 ml/gの表面積、そして好ましくは約200～約1000 ml/gの表面積を有するものであるがより好ましくは約300～約700 ml/gの間にある場合に最良の結果が得られる。これらのケイ酸ゾルは、各種の製法があるが、一般的にはイオン交換樹脂を用いる方法でケイ酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂に通してSiO₂/M₂Oのモル比10/1～300/1、好ましくは15/1～100/1（MはNa、K、Li及びNH₄からなる群から選ばれたイオンである）のゾルとし、これを加熱熟成して独立分散粒子まで成長させ、これに新たにイオン交換樹脂層を通したゾルを添加することにより重合沈積させて、コロイドケイ酸粒子の粒径を60nm以下、

好ましくは、平均粒径が約20nm以下、より好ましくは平均粒径が約1nm～約10nmの範囲に調整する(表面積が約550 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ のコロイドケイ酸粒子の平均粒径は約5.5nmである。)

本発明に於いて用いられるカチオン性もしくは両性のポリアクリルアミド誘導体は、通常の重合方法による水溶性重合体から、アミド基、 $(-\text{GO}-\text{NH}_2)$ をマンニッヒ反応やホフマン反応を利用してカチオン化したり、部分加水分解によるカルボキシル化やスルホメチル化反応によりアニオン化したり、ビニルスルホン酸ソーダとアクリルアミドあるいはアクリル酸とアクリルアミドとの共重合体とすることでアニオン性ポリアクリルアミド誘導体としたり、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の2級、3級、4級アミノ基を持つカチオン性モノマーとアクリルアミドとの共重合体でカチオン性ポリアクリルアミド誘導体としたり、その他通常知られている方法でカチオン化することで、両者を組み合わせて両性ポリアクリルアミド誘導体あるいはカチオン

性ポリアクリルアミド誘導体を得ることが出来る。カチオン性基の置換度は少なくとも0.01であり、好ましくは0.03以上であるのがよいが、適当な範囲は0.05～0.5である。

ポリアクリルアミド誘導体の分子量は200万以下、好ましくは150万以下、より好ましくは約10万以上130万以下の範囲である。

本発明において、カチオン性澱粉を第3成分として使用する場合には、カチオン性澱粉は通常の澱粉、例えば、とうもろこし澱粉、小麦澱粉、馬れいしょ澱粉、タピオカ澱粉等からカチオン性に誘導することで製造出来る。カチオン性にするには、公知の手段により、アンモニウム基を導入することで得られた置換度は0.1までの種々の値をとり得る。置換度(D.S.)は約0.01から0.1、好ましくは0.02～0.05の場合が良い結果が得られる。アンモニウム基としては、第3級アンモニウム化合物あるいは第4級アンモニウム化合物が本発明のカチオン澱粉の製造に使用されるが、基材澱粉を3-クロルーヒドロキシプロピレート

リメチルアンモニウムクロライド又は、2,3-エトキシプロピレートリメチルアンモニウムクロライドにて処理して、0.02～0.05D.S.を有するカチオン性澱粉としたものを用いるのが好ましい。

製紙工程において、これらのコロイドケイ酸、ポリアクリルアミド誘導体及びカチオン性澱粉は抄紙機上でウェブが形成される前に紙料スラリー中に添加される。セルロースパルプ及び填料を含む紙料スラリー中に、コロイドケイ酸、ポリアクリルアミド誘導体、及び存在する場合はカチオン性澱粉を加えて、これらの複合体を形成するのが好ましいが、填料とコロイドケイ酸あるいはポリアクリルアミド誘導体を前もって混合し、その混合物をセルロースパルプ分散液中に添加混合し、それから残りの成分を添加することで、セルロースパルプ及び填料を含む系中で本発明による二成分あるいは三成分を作用させることも可能である。

また、サイズ剤、消泡剤、スライムコントロー

ル剤、染料等、通常抄紙工程で使用される薬品を加えることはさしつかえないが、本発明によるコロイドケイ酸とポリアクリルアミド誘導体と場合によってはカチオン性澱粉との複合体の形成を妨害するほど多くないように注意する必要がある。

(E) 実施例

以下実施例によって本発明を詳しく説明する。実施例中で用いる%及び部は重量%及び重量部をさす。また以下の例に関連する測定は下記の方法によった。

歩留りの測定はダイナミックドレーネージジャー(Britt-Jar)に脱水速度調節用のゴム管とコーン形のガラス管を取り付けガラス管の先端の穴径を選ぶことによって流量を100 ml/min とした。金網は80メッシュの抄網を用いた。パルプスラリーは、400 ml csf に叩解したLBKP50部、コートブロック25部及び原紙ブロック25部に填料として、タルク5部及び重質炭カル5部を加えたものを合計の固形分0.5%に成るように調成した。このパルプスラリー中の

ファイン成分（微細繊維＋填料）は全固形分中の約40%であった。測定手順は次の通りである。

- (a) 500 ml のバルブ懸濁液をジャー中に添加し512 rpm で攪拌して計時を開始する。
- (b) 30秒後に、もしあるなら澱粉を添加した。もし澱粉がないならこの項は省略した。
- (c) 30秒後にポリアクリルアミド誘導体を添加した。
- (d) 更に30秒後に、コロイダルシリカを添加した。
- (e) 更に30秒後に排水を開始した。（下のゴム管と流量調節用ガラス管との間にピンチコックを取り付けてゴム管を閉鎖しておき、この時はじめて、これを取り去る。）
- (f) はじめの100 ml の水を集め、重さを計量してある定量用濾紙（東洋濾紙製50）にて、濾過し、105℃で乾燥して固形分重量を求めた（この重量をfとする）
- (g) 次に550℃で焼いて灰にし、灰分重量を求めた（この重量をaとする）。

(h) 元のバルブ懸濁液100 ml 中の正確なファイン成分（微細繊維＋填料）の重量を求めておき、これをFとした。

(i) 同様に正確な灰分重量を求めておき、これをAとした。

(j) 歩留りは、次式によって計算した。

$$\text{ファイン歩留り} = \frac{F-f}{F} \times 100$$

$$\text{填料歩留り} = \frac{A-a}{A} \times 100$$

実施例1～5

分子量約70万の3級カチオン性ポリアクリルアミド（置換度0.05）と、比表面積約500 ml/g を有するコロイドケイ酸を表1に示した。

比率で使用し、填料歩留りを測定した。この時使用したバルブスラリー中のファイン成分（F）は0.221gで、pHは8.1、灰分重量（A）は0.118gであった。

灰分は約82%の炭酸カルシウムと18%のク

レーであった。

比較例として同じポリアクリルアミドを使いコロイドケイ酸を全く添加しない場合の歩留りを測定した。これを比較例1～5とする。測定した歩留りの結果を表1に示す。

（以下余白）

表 1

	ポリアクリルアミド 部 (対バルブ)	コロイドケイ酸 部 (対バルブ)	原料歩留 (%)	ファイン歩留 (%)
実施例 1	0.05	0.1	32.0	44.0
" 2	0.1	0.1	35.5	50.0
" 3	0.4	0.1	57.0	67.5
" 4	0.8	0.1	65.0	76.0
" 5	1.2	0.1	74.5	80.5
比較例 1	0.05	—	14.0	19.5
" 2	0.1	—	14.0	19.0
" 3	0.4	—	14.5	21.0
" 4	0.8	—	18.0	25.5
" 5	1.2	—	13.0	18.0

実施例 6～11

分子量、置換基及び置換度のそれぞれ異なるポリアクリルアミド誘導体を表 2 に示した如く使用し、比表面積約 550 ml/g を有するコロイドケイ酸を表 2 に示した量でそれぞれ使用し、歩留りを測定した。この時使用したバルブスラリーは実施例 1～5 の時と同じものである。また比較例もポリアクリルアミドかコロイドケイ酸のどちらかが欠ける配合で表 2 に示したようにそれぞれ測定した。結果は表 2 に示す。

(以下余白)

表 2

	ポリアクリルアמיד				コロイドケイ酸 部 (対バルブ)	填料歩留 (%)	ファイン歩留 (%)
	イオン性	置換度	分子量	部 (対バルブ)			
実施例 6	4級カチオン	0.07	150万	0.05	0.4	57.5	65.0
" 7	3級カチオン	0.05	100万	0.1	0.2	62.0	70.0
" 8	4級カチオン	0.15	50万	0.3	0.15	63.5	73.5
" 9	3級カチオン	0.20	30~40万	0.6	0.10	58.5	68.0
" 10	両性	0.02	50万	0.9	0.075	60.5	64.5
" 11	両性	0.50	10万	1.2	0.05	59.5	63.5
比較例 6	アニオン	0.07	70万	0.3	0.2	17.0	22.0
" 7	4級カチオン	0.15	50万	0.3	—	15.5	19.0
" 8	3級カチオン	0.20	30~40万	0.6	—	20.0	23.5
" 9	両性	0.02	50万	0.9	—	13.5	16.5
" 10	—	—	—	—	0.4	11.0	13.5

実施例 12~17

この実施例はポリアクリルアמיד、コロイドケイ酸及びカチオン澱粉から成る三成分系の発明に関する。使用したポリアクリルアמיד、コロイドケイ酸及びカチオン澱粉のそれぞれの代表的特性は表3に示した。これらの構成材料を使い、実施例1~5の時と同じバルブスラリーで表4に示したような使用量で歩留りの測定をした。また比較例としてポリアクリルアמיד又はコロイドケイ酸のどちらかが欠ける配合で表4に示したようにそれぞれ測定した。結果は表4に示す。

(以下余白)

表 3

		ポリアクリルアמיד			カチオン澱粉		コロイドケイ酸 表面積
		イオン性	D. S.	分子量	基材	D. S.	
実施例	12	3級カチオン	0.07	70万	馬鈴薯	0.02	500
"	13	"	"	"	"	0.04	550
"	14	4級カチオン	0.15	20万	とうもろこし	0.03	500
"	15	"	"	"	"	0.05	500
"	16	両性	0.02	90万	馬鈴薯	0.02	550
"	17	"	"	"	"	0.05	500
比較例	11	—	—	—	馬鈴薯	0.04	500
"	12	—	—	—	"	0.02	550
"	13	4級カチオン	0.10	70万	"	0.02	—
"	14	3級カチオン	0.20	50万	"	0.05	—
"	15	アニオン	0.1	80万	"	0.05	500

表 4

		ポリアクリルアמיד 部 (対バルブ)	カチオン澱粉 部 (対バルブ)	コロイドケイ酸 部 (対バルブ)	填料歩留 (%)	ファイン歩留 (%)
実施例	12	0.1	0.6	0.1	79.5	88.0
"	13	0.3	0.6	0.12	91.5	93.5
"	14	0.2	0.3	0.075	59.0	68.0
"	15	0.4	0.3	0.15	76.0	85.5
"	16	0.15	0.9	0.05	83.5	85.0
"	17	0.35	0.9	0.30	85.0	87.5
比較例	11	—	0.3	0.1	24.0	33.5
"	12	—	0.9	0.1	56.5	59.5
"	13	0.4	0.6	—	19.0	22.5
"	14	0.1	0.9	—	28.5	30.5
"	15	0.9	0.9	0.2	15.0	19.0

(F) 発明の効果

必須条件であるカチオン性あるいは両性のポリアクリルアמידがない比較例6や比較例10、更には比較例11、12は、かなり低い歩留りを示し、又コロイドケイ酸がない比較例1～5及び7～9、更に13、14でも殆どの歩留りが30%以下である。それに対し、本発明によるカチオン性あるいは両性のポリアクリルアמיד及びコロイドケイ酸を両方共使用した実施例に於ては殆ど全てが50%以上の歩留りを示し、実用的に極めて良好である。

比較例の中ではカチオン澱粉とコロイドケイ酸を使用した例12が比較的良好的な歩留りを示すが、これに本発明によるポリアクリルアמידを組合せると極めて少量のポリアクリルアמידの添加で各々単独では予想されないような歩留り効果を示すことが判る。このように極めて良好な歩留りは操業上のマシン汚れや用具の摩擦を減らし、また設計された品質を安定して出すのに効果的であり、更に白水中に回流して来るファイン成分が減

るために、回収系の負荷が軽くなり、放出されるファイン回収後の回収水が極めてきれいになるため、その水が再利用される率が高くなった。この様に本発明による歩留り向上効果は実機操業上極めて効果が大である。

特許出願人
三菱製紙株式会社

BEST AVAILABLE COPY